

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 479 718 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

24.11.2004 Patentblatt 2004/48(51) Int Cl.7: **C08K 5/00, C08K 5/5313**(21) Anmeldenummer: **04011035.5**(22) Anmeldetag: **10.05.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

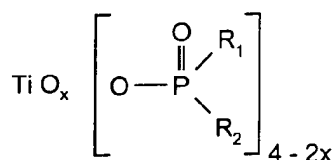
Benannte Erstreckungsstaaten:

AL HR LT LV MK(30) Priorität: **22.05.2003 DE 10323116**(71) Anmelder: **Clariant GmbH****65929 Frankfurt am Main (DE)**

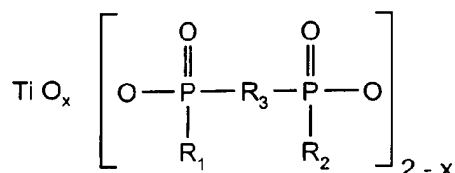
(72) Erfinder:

• **Sicken, Martin, Dr.****51149 Köln (DE)**• **Schlosser, Elke, DI.****86163 Augsburg (DE)**(74) Vertreter: **Hütter, Klaus, Dr. et al****Clariant GmbH****Patente, Marken, Lizenzen****Am Unisys-Park 1****65843 Sulzbach (DE)**(54) **Titanhaltige Phosphinat-Flammschutzmittel**

(57) Die Erfindung betrifft Flammschutzmittel, die Titan- und/oder Titanylphosphate der Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

enthalten, in denen R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C_1 - C_{10} -Alkylgruppen oder C_6 - C_{10} -Aryl-, C_7 - C_{18} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{18} -Arylalkylgruppen bedeuten und R_3 eine ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C_1 - C_{10} -Alkylengruppe, C_6 - C_{10} -Arylen-, C_7 - C_{18} -Alkylarylen- oder C_8 - C_{18} -Arylalkylengruppe bedeutet und x eine Zahl zwischen 0 und 1,9 ist.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Formmassen, die das erfindungsgemäße Flammschutzmittel enthalten.

EP 1 479 718 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft titanhaltige Phosphinat-Flammschutzmittel und damit flammgeschützte Kunststoff-Formmassen.

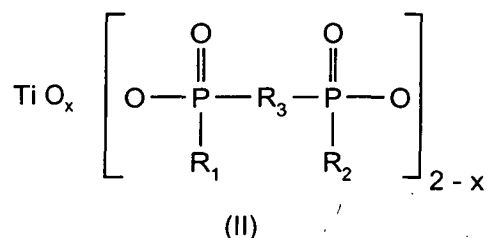
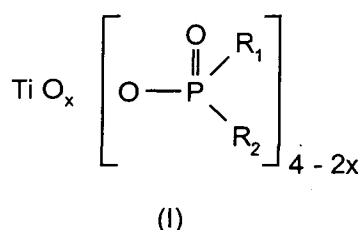
[0002] Für thermoplastische Polymere haben sich Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen. Zunächst wurden im wesentlichen Alkaliphosphinate beschrieben und deren Flamm-
schutzwirkung in Polyesterformmassen (DE-A-2 252 258) sowie in Polyamiden (DE-A-2 447 727) beansprucht. Später
standen vor allem Zinksalze (US-A-4,180,495; US-A-4,208,321) sowie in jüngerer Zeit die Calcium- und Aluminiumphosphinate (EP-A-0 699 708; DE-A-196 07 635) als vermeintlich bestgeeignete Flammschutzmittel dieses Typs im
Mittelpunkt des Interesses.

[0003] Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die vielfach als Flammschutzmittel besser wirken, als die Phosphinate allein (WO 97/39053
sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

[0004] Die Herstellung von Titan- und Titanylphosphinaten ist bekannt. So wurden verschiedene Herstellmethoden auf Basis der Umsetzung von Phosphinsäuren mit Titanalkoxiden sowie mit Titantetrachlorid beschrieben [G. H. Dahl, B. P. Block, Inorg. Chem. 6 (1967) 1439].

[0005] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Titan- und Titanylphosphinate eine besonders gute flammhemmende Wirkung in thermoplastischen Polymeren aufweisen und sich in ihren Flamm- und sonstigen Polymerwirkungen in eindeutiger Weise positiv von den bislang favorisierten Phosphinaten abheben. Dies ist umso
überraschender, da bereits in der Vergangenheit versucht worden ist, die bestgeeignetsten Vertreter dieser Substanz-
klasse zu ermitteln. Darüber hinaus wurde gefunden, dass auch Kombinationen ebensolcher Titan- und Titanylphosphinate mit Stickstoffverbindungen, wie sie für andere Phosphinate bereits als synergistisch beschrieben wurden (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727), bezüglich ihrer flammhemmenden und sonstigen Wirkungen in thermoplastischen Kunststoffen eine herausragende Stellung einnehmen.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Flammschutzmittel, die Titan- und/oder Titanylphosphinate der Formeln (I) und (II)



enthalten, in denen R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C_1 - C_{10} -Alkylgruppen oder C_6 - C_{10} -Aryl-, C_7 - C_{18} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{18} -Arylalkylgruppen bedeuten und R_3 eine ggf.
substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C_1 - C_{10} -Alkylengruppe, C_6 - C_{10} -Arylen-, C_7 - C_{18} -Alkylarylen- oder C_8 - C_{18} -Arylalkylengruppe bedeutet und x eine Zahl zwischen 0 und 1,9 ist.

[0007] Bevorzugt sind R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und bedeuten C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl.

[0008] Bevorzugt sind R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und bedeuten Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und/oder Phenyl.

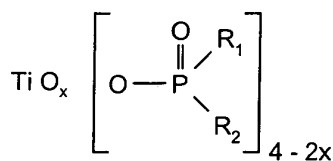
[0009] Bevorzugt bedeutet R_3 eine lineare C_1 - C_6 -Alkylengruppe, Phenylen oder Naphthylen.

[0010] Bevorzugt bedeutet R_3 Methylen, Ethylen oder Propylen.

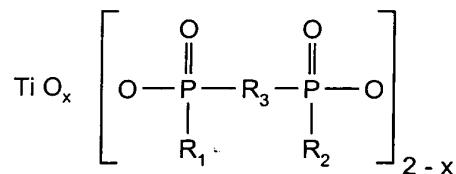
[0011] Bevorzugt ist x eine Zahl zwischen 0 und 1,5.

[0012] Bevorzugt bedeutet x 1,25 oder 1,0 oder 0.

[0013] Gegenstand der Erfindung sind auch Formmassen thermoplastischer oder duroplastischer Polymere, die als Flammschutzmittel (Komponente A) Titan- und Titanylphosphinate der Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

enthalten, in denen R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C_1 - C_{10} -Alkylgruppen oder C_6 - C_{10} -Aryl-, C_7 - C_{18} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{18} -Arylalkylgruppen bedeuten und R_3 eine ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C_1 - C_{10} -Alkylengruppe, oder C_6 - C_{10} -Arylen-, C_7 - C_{18} -Alkylarylen- oder C_8 - C_{18} -Arylalkylengruppe bedeutet und x eine Zahl zwischen 0 und 1,9 ist.

[0014] Bevorzugt sind R_1 und R_2 gleich oder verschieden und bedeuten C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl.

[0015] Besonders bevorzugt sind R_1 und R_2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und/oder Phenyl.

[0016] Bevorzugt bedeutet R_3 eine lineare C_1 - C_6 -Alkylengruppe, Phenylen oder Naphthylen.

[0017] Besonders bevorzugt bedeutet R_3 Methylen, Ethylen, Propylen.

[0018] Bevorzugt ist x eine Zahl zwischen 0 und 1,5.

[0019] Besonders bevorzugt hat x einen Wert von 1,25 oder 1,0 oder 0.

[0020] Bevorzugt enthalten die Formmassen das Flammschutzmittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

[0021] Bevorzugt enthalten die Formmassen das Flammschutzmittel in Mengen von 3 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

[0022] Bevorzugt enthalten die Formmassen das Flammschutzmittel in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

[0023] Gegenstand der Erfindung sind darüber hinaus Formmassen thermoplastischer oder duroplastischer Polymere, die Phosphinsäuresalze des Titans in Kombination mit synergistisch wirkenden Verbindungen enthalten.

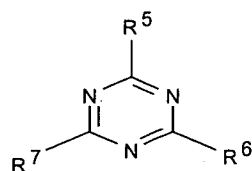
[0024] Diese Formmassen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie oder das Flammschutzmittel als Komponente B eine Phosphor-, Stickstoff- oder Phosphorstickstoff-Verbindung enthalten.

[0025] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphate, Melampolyphosphate, Melempolyphosphate und/oder Melonpolyphosphate und/oder Melaminkondensationsprodukte wie Melam, Melem und/oder Melon.

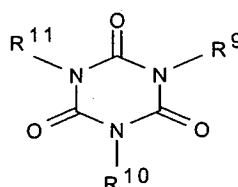
[0026] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin.

[0027] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4)_y (\text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000.

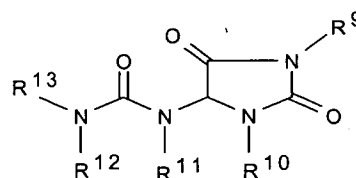
[0028] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Stickstoffverbindungen der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon



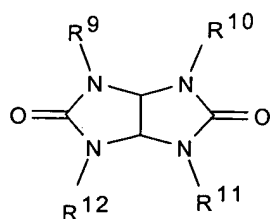
(III)



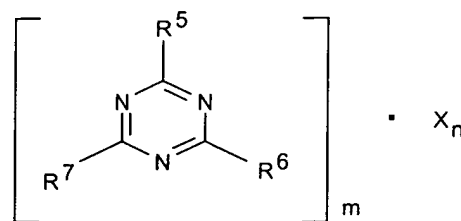
(IV)



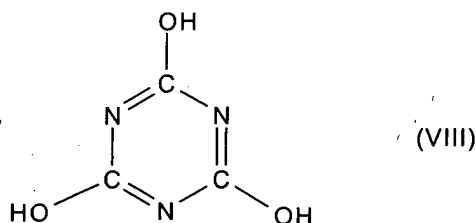
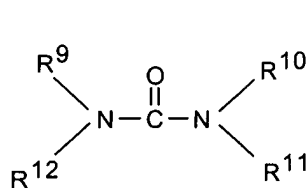
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

worin

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf. substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf. substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, R⁹ bis R¹³ die gleichen Gruppen wie R⁸ sowie -O-R⁸,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten.

[0029] Oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, wie sie in der EP-A-0 584 567 beschrieben sind, können ebenfalls als Stickstoffverbindungen eingesetzt werden.

[0030] Bevorzugt enthält die Formmasse die Komponente B in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse..

[0031] Besonders bevorzugt enthält die Formmasse die Komponente B in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

[0032] Bevorzugt enthält die Formmasse oder das Flammschutzmittel weiterhin als Komponente C eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt.

[0033] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, um Magnesiumverbindungen, um Metallcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder Aluminiumverbindungen.

[0034] Bevorzugt handelt es sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliciums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, Zeolithe und Kieselsäuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver; bei den Magnesiumverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate; bei den Zinkverbindungen um Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -phosphat, -borat oder -sulfide; bei den Aluminiumverbindungen um Aluminiumhydroxid oder -phosphat.

[0035] Bevorzugt enthält die Formmasse oder das Flammschutzmittel die Komponente C in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

[0036] Bevorzugt enthält die Formmasse oder das Flammschutzmittel die Komponente C in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.

[0037] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formmassen um solche die als thermoplastische Polymere Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) enthalten. Polystyrol-HI ist ein Polystyrol mit erhöhter Schlagzähigkeit.

[0038] Besonders bevorzugte thermoplastische Polymere sind Polyamide, Polyester und PPE/HIPS Blends.

[0039] Unter thermoplastischen Polymeren werden laut Hans Dominighaus in "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5. Auflage (1998), S. 14, Polymere verstanden, deren Molekülketten keine oder auch mehr oder weniger lange und in der Anzahl unterschiedliche Seitenverzweigungen aufweisen, die in der Wärme erweichen und nahezu beliebig formbar sind. Thermoplastische Polymere, die die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel-Kombinationen und gegebenenfalls Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder andere Zusätze, wie unten definiert, enthalten, werden als Formmassen bezeichnet.

[0040] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen flammwidrigen thermoplastischen Polymere zur Herstellung von Polymerformkörpern, -filmen-, -fäden und -fasern sowie sie zur Herstellung von Beschichtungen oder Laminaten verwendet.

[0041] Die erfindungsgemäßen Formmassen können dadurch gekennzeichnet sein, dass es sich bei den duroplastischen Polymeren um ungesättigte Polyesterharze oder um Epoxidharze handelt.

[0042] Bevorzugt werden diese Formmassen dann zur Herstellung von Beschichtungen oder Laminaten aus duroplastischen Harzen verwendet.

[0043] Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Titan- und Titanylphosphinate erfolgt nach an sich bekannten Methoden aus Titanetrachlorid oder Titanalkoxiden, wie Titanetrabutylat, und Phosphinsäuren bzw. deren Salzen oder Estern. Je nach eingesetzter Phosphinsäure, Mengenverhältnis von Titanverbindung zu Phosphinsäure und Herstellmethode erhält man entweder reine Titanphosphinate oder Titanylphosphinate, d.h. solche Titan-Phosphinsäure-Verbindungen, in denen Titan teilweise oxidisch vorliegt. Letztere entstehen vorwiegend, wenn die Herstellung in wässrigem Medium erfolgt.

[0044] Die Phosphinate des Titans können monomer vorliegen oder als Koordinationspolymere, in denen die Phosphinsäuren als zweizählige Chelat-Liganden ebenso wie ggf. vorliegende Oxidbrücken ein polymeres Netzwerk mit Titan als Zentralatom aufbauen.

[0045] Geeignete Titanverbindungen zur Herstellung der Titanphosphinate sind die kommerziell erhältlichen Produkte Titanetrachlorid und Titanetrabutylat.

[0046] Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der erfindungsgemäßen Titan- und Titanylphosphinate sind beispielsweise Dimethylphosphinsäure, Ethylmethylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Ethylbutylphosphinsäure, Diisopropylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure, Ethan-1,2-di(methylphosphinsäure), Methan-di(methylphosphinsäure), Hexan-1,6-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-di(methylphosphinsäure), Methyl-phenylphosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

[0047] Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphinsäuren um Methylethylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure und Ethan-1,2-di(methylphosphinsäure).

[0048] Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Titan- bzw. Titanylphosphinates kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge von der zu erzielenden Flammschutz-Spezifikation, von der Natur des Polymeren und ggf. von der Anwesenheit weiterer Flammschutzmittel oder Synergisten, wie den oben beschriebenen Stickstoffverbindungen ab. Bevorzugt sind 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse.

[0049] Die vorgenannten Titan- bzw. Titanylphosphinate können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze z.B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden.

[0050] Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozess der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter den üblichen Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für thermoplastische Polymere nicht flüchtig.

[0051] Die Menge der den Polymeren ggf. zuzusetzenden Komponente B kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der zu erzielenden Flammchutzspezifikation, von der Natur des Polymeren und der Art der eingesetzten Komponente B. Bevorzugt sind 1 bis 30, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

[0052] Zur Herstellung der Formmassen können die erfindungsgemäßen Titan- und Titanylphosphinate bzw. deren Mischungen mit der Komponente B in (thermoplastische) Polymere eingearbeitet werden, indem z. B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

[0053] Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze einem fertigen Polymergranulat bzw. -pulver beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgussmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

[0054] Bei Polyestern beispielsweise können die flammhemmenden Zusätze auch bereits während der Polykonden-

sation in die Polyestermasse gegeben werden.

[0055] Den Formmassen können neben den erfindungsgemäßen flammhemmenden Stoffen auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in EP-A-0 584 567 angegeben.

Die flammwidrigen Kunststoff-Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, z. B. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

[0056] Sollen duroplastische Formmassen hergestellt werden, so stehen verschiedene Verfahren hierfür zur Verfügung. Beispielsweise kann ein duroplastisches Harz mit dem erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel und ggf. den Komponenten B und C vermischt werden und die resultierende Mischung wird dann bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 20 bis 80 °C nass gepresst (Kaltpressung).

[0057] Alternativ kann diese Nass-Pressung auch bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 80 bis 150°C erfolgen (Warm- oder Heißpressung).

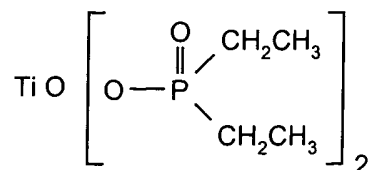
[0058] Schließlich kann man auch ein duroplastisches Harz mit einer mit dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel und ggf. den Komponenten B und C vermischen und dann und aus der resultierenden Mischung bei Drücken von 50 bis 150 bar und Temperaturen von 140 bis 160 °C Kunstharzmatten fertigen.

Beispiele

1. Herstellung von Titanphosphinaten

1.1. Herstellung von Titanylphosphinat aus Titantetrabutylat mit $R_1, R_2 = \text{Ethyl}$ und einer Bruttozusammensetzung entsprechend $x = 1$ in Formel (I):

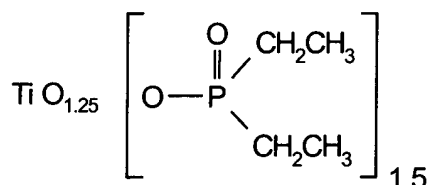
[0059]



[0060] 244 g (2 Mol) Diethylphosphinsäure und 340 g (1 Mol) Titantetrabutylat werden 4 h auf 130 - 140°C unter Rückfluss des entstehenden Butanols erhitzt. Die entstehende Lösung wird anschließend in 2,5 L siedendes Wasser eingetragen und weitere 30 min zum Sieden erhitzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und bei 175°C getrocknet. Man erhält so 332 g Titanylbis(diethylphosphinat) (= 96% d Th.) in Form eines weißen Pulvers, das bis 300°C nicht schmilzt. Elementaranalyse: Phosphor (gef.: 19,8 %; Th.: 20,1 %); Titan: (gef.: 15,6 %; Th.: 15,6 %).

1.2. Herstellung von Titanylphosphinat aus Titantetrachlorid mit $R_1, R_2 = \text{Ethyl}$ und einer Bruttozusammensetzung entsprechend $x = 1,25$ in Formel (I):

[0061]

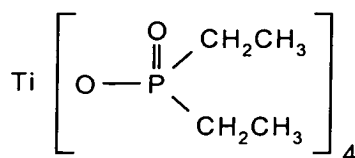


[0062] Zu einer Lösung von 183 g (1,5 Mol) Diethylphosphinsäure in 400 ml Wasser wird unter Rühren und externer Eiskühlung langsam 190 g (1 Mol) Titantetrachlorid zugefügt. Die entstehende klare Lösung wird nach Zugabe weiterer 300 ml Wasser durch Zugabe von 320 g 50%iger Natronlauge neutralisiert und 2 h zum Sieden erhitzt. Der bei der Neutralisation entstandene Feststoff wird abfiltriert, in 600 ml frischem Wasser aufgenommen und zur Freisetzung von

Chlorid-Restmengen weitere 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und bei 130°C und 30 mbar vakuumgetrocknet. Man erhält so 196 g Titanylbis(diethylphosphinat) (= 78 % d Th.) in Form eines weißen Pulvers, das bis 300°C nicht schmilzt. Elementaranalyse: Phosphor (gef.: 18,1 %; Th.: 18,5 %); Titan: (gef.: 19,3 %; Th.: 19,1 %).

1.3. Herstellung von Titanphosphinat aus Titantetrabutylat mit $R_1, R_2 = \text{Ethyl}$ und einer Bruttozusammensetzung entsprechend $x = 0$ in Formel (I):

[0063]



[0064] 122 g (1 Mol) Diethylphosphinsäure und 85 g (0,25 Mol) Titantetrabutylat werden in 500 ml Toluol 40 h unter Rückfluss erhitzt. Währenddessen wird nach jeweils 8 h ca. 100 ml des Toluols zusammen mit dem entstandenen Butanol abdestilliert und durch frisches Toluol ersetzt. Die entstehende Lösung wird anschließend vom eingesetzten Lösungsmittel befreit. Man erhält so 132 g Titantetrakis(diethylphosphinat) (= 100 % d Th.) in Form einer hochviskosen Flüssigkeit. Elementaranalyse: Phosphor (gef.: 22,0 %; Th.: 23,1%); Titan: (gef.: 8,7 %; Th.: 8,9 %).

2. Eingesetzte Komponenten

2.1. Handelsübliche Polymere (Granulate):

[0065]

Polyamid 6 (PA 6-GV): ®Durethan BKV 30 (Fa. Bayer AG, D) enthält 30 % Glasfasern.
Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV): ®Durethan AKV 30 (Fa. Bayer AG, D) enthält 30 % Glasfasern.
Polybutylenterephthalat (PBT-GV): ®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Ticona, D) enthält 30 % Glasfasern.

2.2. Flammenschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

[0066]

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPAL bezeichnet. Melapur® MC (Melamincyanurat), Fa. DSM Melapur, NL
Melapur 200 (Melaminpolyphosphat), Fa. DSM Melapur, NL
Titanylphosphinat entsprechend Beispiel 1.1., im folgenden als DEPTi ($x=1$) bezeichnet.
Titanylphosphinat entsprechend Beispiel 1.2., im folgenden als DEPTi ($x=1,25$) bezeichnet.
Titanphosphinat entsprechend Beispiel 1.3., im folgenden als DEPTi ($x=0$) bezeichnet.
Zinksalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPZN bezeichnet.

3. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-Formmassen

[0067] Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 240 bis 280°C (PBT-GV bzw. PA 6-GV) bzw. von 260 bis 300°C (PA 6.6-GV) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

[0068] Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Massetemperaturen von 260 bis 280°C (PBT-GV bzw. PA 6-GV) bzw. von 270 bis 300°C (PA 6.6-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

[0069] Tabelle 1 zeigt Vergleichsbeispiele, in denen das Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) bzw. das Zinksalz der Diethylphosphinsäure (DEPZn) bzw. Melaminpolyphosphat bzw. Melamincyanurat als alleinige Flamm-

schutzmittelkomponenten in glasfaserverstärktem PA6, PA 6.6 bzw. PBT geprüft wurden.

[0070] Tabelle 2 zeigt Vergleichsbeispiele, in denen das Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure bzw. das Zinksalz der Diethylphosphinsäure in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten, wie in der PCT/WO 97/01664 beschrieben, in glasfaserverstärktem PA6, PA 6.6 bzw. PBT geprüft wurden.

[0071] Die Ergebnisse der Beispiele, in denen Titan- bzw. Titanylphosphinate gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, sind in Tabelle 3 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Kunststoff-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel.

[0072] Aus den Beispielen geht hervor, dass die Titan- bzw. Titanylsalze der Phosphinate gemäß der Erfindung eine deutlich bessere flammhemmende Wirkung in thermoplastischen Polymeren aufweisen als die bisher beschriebenen Phosphinate. Die Flammschutzmittelmenge bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, die nötig ist, um eine V-0, V-1 bzw. V-2 Einstufung zu erreichen, kann bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Titan- bzw. Titanylphosphinate deutlich verringert werden.

[0073] Die Einsatzmenge an Flammschutzmittel zum Erreichen einer bestimmten Brandklasse kann somit erheblich reduziert werden, was sich sowohl positiv auf die mechanische Charakteristik der Kunststoff-Formmasse auswirkt als auch ökologische sowie ökonomische Vorteile mit sich bringt.

Vergleichsbeispiele

[0074]

Tabelle 1:

Aluminium- bzw. Zink-Phosphinate bzw. Melaminpolyphosphat bzw. -cyanurat jeweils allein in glasfaserverstärktem PBT bzw. PA 6.6.						
Polymer	DEPAL [%]	DEPZN [%]	Melaminpoly-phosphat [%]	Melamin-cyanurat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	Nachbrennzeiten**) [s]
PBT-GV	17				V-1	12/10
PBT-GV		20			V-2	10/5
PBT-GV			20		V-2	11/5
PBT-GV				25	n.k.*)	34/9
PA 6-GV	20				V-2	8/15
PA 6.6-GV	20				n.k.*)	17/27
PA 6.6-GV	25				n.k.*)	10/27
PA 6.6-GV		20			V-2	14/4
PA 6.6.-GV			20		V-2	19/7

*) n.k. = nicht klassifizierbar

**) durchschnittliche Brennzeiten nach dem 1. / 2. Beflammen (5 Prüfkörper)

Tabelle 2:

Vergleichsbeispiele Aluminium- bzw. Zink-Phosphinat in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in glasfaserverstärktem PBT bzw. PA 6.6.						
Polymer	DEPAI [%]	DEPZn [%]	Melamin-cyanurat [%]	Melaminpoly-phosphat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	Nachbrennzeiten**) [s]
PBT-GV		10	10		n.k.*)	25/20
PBT-GV		10		10	V-2	5/3

*) n.k. = nicht klassifizierbar

**) durchschnittliche Brennzeiten nach dem 1. / 2. Beflammen (5 Prüfkörper)

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Vergleichsbeispiele

Aluminium- bzw. Zink-Phosphinat in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in glasfaserverstärktem PBT bzw. PA 6.6.

Polymer	DEPAI [%]	DEPZn [%]	Melamin- cyanurat [%]	Melaminpoly- phosphat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	Nachbrennzeiten ^{**} [s]
PA 6.6-GV	20		10		n.k. ^{*)}	2/53

^{*)} n.k. = nicht klassifizierbar^{**}) durchschnittliche Brennzeiten nach dem 1. / 2. Beflammen (5 Prüfkörper)

Tabelle 3:

Erfindung.

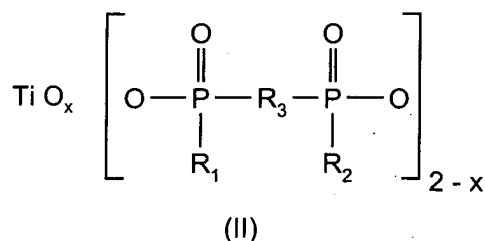
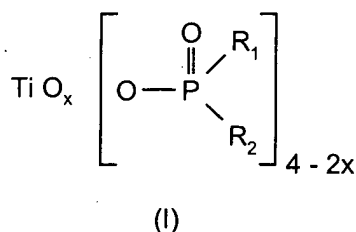
Titan- bzw. Titanylphosphinat allein bzw. in Kombination mit Melamincyanurat in glasfaserverstärktem PBT bzw. PA 6.6.

Polymer	DEPTi (x=1) [%]	DEPTi (x=1,25) [%]	DEPTi (x=0) [%]	Melamin- cyanurat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	Nachbrennzeiten ^{**} [s]
PBT-GV	15				V-1	3/12
PBT-GV		15			V-1	3/8
PBT-GV			15		V-1	1/8
PBT-GV	10			10	V-0	2/2
PBT-GV		10		10	V-0	1/1
PBT-GV			10	10	V-0	1/2
PA 6- GV			15		V-0	1/3
PA 6.6-GV	20				V-0	0/1
PA 6.6-GV		20			V-0	0/0
PA 6.6-GV			20		V-0	0/0

^{*)} n.k. = nicht klassifizierbar^{**}) durchschnittliche Brennzeiten nach dem 1. / 2. Beflammen (5 Prüfkörper)

Patentansprüche

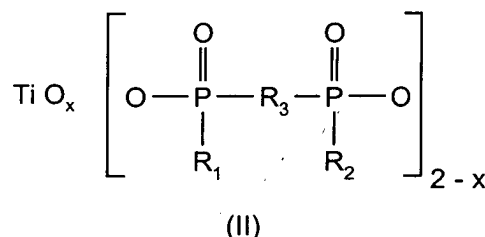
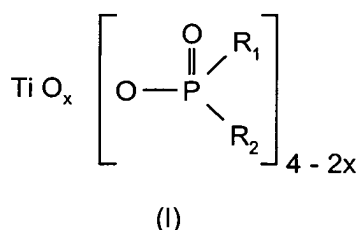
1. Flammschutzmittel, die Titan- und/oder Titanylphosphinate der Formeln (I) und (II)



enthalten, in denen R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C₁-C₁₀-Alkylgruppen oder C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₁₈-Alkylaryl- oder C₇-C₁₈-Arylalkylgruppen bedeuten und R₃ eine ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C₁-C₁₀-Alkylengruppe, C₆-C₁₀-Arylen-, C₇-C₁₈-

Alkylarylen- oder C₈-C₁₈-Arylalkylengruppe bedeutet und x eine Zahl zwischen 0 und 1,9 ist.

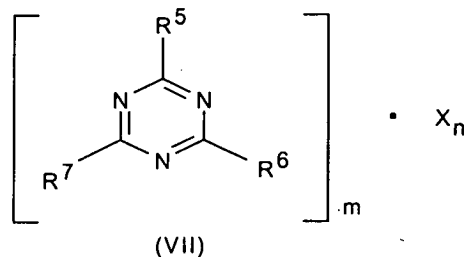
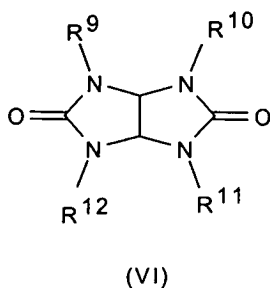
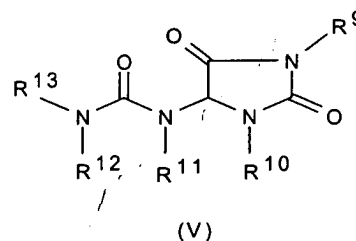
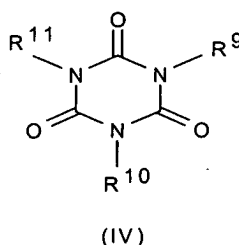
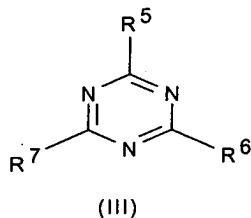
2. Flammenschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl bedeuten.
3. Flammenschutzmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl bedeuten.
4. Flammenschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₃ eine lineare C₁-C₆-Alkylengruppe, Phenylen oder Naphthylen bedeutet.
5. Flammenschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₃ Methylen, Ethylen oder Propylen bedeutet.
6. Flammenschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** x eine Zahl zwischen 0 und 1,5 ist.
7. Flammenschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** x 1,25 oder 1,0 oder 0 bedeutet.
8. Formmassen thermoplastischer oder duroplastischer Polymere, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Flammenschutzmittel (Komponente A) Titan- und/oder Titanylphosphinate der Formeln (I) und (II)

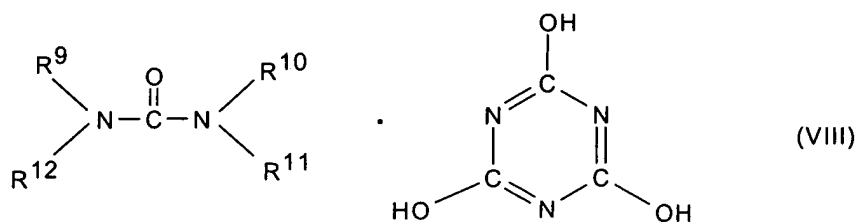


in denen R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C₁-C₁₀-Alkylgruppen oder C₆-C₁₀-Aryl-, C₇-C₁₈-Alkylaryl- oder C₇-C₁₈-Arylalkylgruppen bedeuten und R₃ eine ggf. substituierte lineare oder verzweigte oder cyclische C₁-C₁₀-Alkylengruppe, C₆-C₁₀-Arylen-, C₇-C₁₈-Alkylarylen- oder C₈-C₁₈-Arylalkylengruppe bedeutet und x eine Zahl zwischen 0 und 1,9 ist enthalten.

9. Formmassen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl bedeuten.
10. Formmassen nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl bedeuten.
11. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₃ eine lineare C₁-C₆-Alkylengruppe, Phenylen oder Naphthylen bedeutet.
12. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₃ Methylen, Ethylen oder Propylen bedeutet.
13. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** x eine Zahl zwischen 0 und 1,5 ist.
14. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** x 1,25 oder 1,0 oder 0 bedeutet.

15. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie das Flamm-
schutzmittel in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.
16. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie das Flamm-
schutzmittel in Mengen von 3 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.
17. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie das Flamm-
schutzmittel in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.
18. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie oder das
Flammenschutzmittel als Komponente B eine Phosphor-, Stickstoff- oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung enthalten.
19. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei
der Komponente B um Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphate,
Melampolyphosphate, Melempolyphosphate und/oder Melonpolyphosphate und/oder Melaminkondensationspro-
dukte wie Melam, Melem und/oder Melon handelt.
20. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei
der Komponente B um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren,
Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid
und/oder Guanidin handelt.
21. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei
der Komponente B um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1
bis 3 und z gleich 1 bis 10.000, handelt.
22. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei
der Komponente B um Stickstoffverbindungen der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon





10 worin

15 R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf. substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie N-alcyclisch oder N-aromatisch,
 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf. substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl,
 20 R⁹ bis R¹³ die gleichen Gruppen wie R⁸ sowie -O-R⁸,
 m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,
 X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten, handelt.

23. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Komponente B in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.
24. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Komponente B in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.
25. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie oder das Flammenschutzmittel weiterhin als Komponente C eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt enthalten.
26. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Komponente C um eine Sauerstoffverbindung des Siliziums, um Magnesiumverbindungen, um Metallcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder Aluminiumverbindungen handelt.
27. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliziums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, Zeolithe und Kieselsäuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver; bei den Magnesiumverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate; bei den Zinkverbindungen um Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -phosphat, -borat oder -sulfide; bei den Aluminiumverbindungen um Aluminiumhydroxid oder -phosphat handelt.
28. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Komponente C in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.
29. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Komponente C in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, enthalten.
30. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol), PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) handelt.
31. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polyamid, Polyester und PPE/HIPS-Blends handelt.

32. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 31, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flammwidrigen thermoplastischen Polymere zur Herstellung von Polymerformkörpern, -filmen-, fäden und -fasern sowie sie zur Herstellung von Beschichtungen oder Laminaten verwendet werden.

5 33. Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den duroplastischen Polymeren um ungesättigte Polyesterharze oder um Epoxidharze handelt.

34. Formmassen nach Anspruch 33, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zur Herstellung von Beschichtungen oder Laminaten aus duroplastischen Harzen verwendet werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55